



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 548 669 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 92120943.3

51 Int. Cl.⁵: C07C 271/08, C08G 18/80

22 Anmeldetag: 09.12.92

30 Priorität: 20.12.91 DE 4142275

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.06.93 Patentblatt 93/26

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: BAYER AG

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: Zwiener, Christian, Dr.
Hittorfstrasse 9

W-5000 Köln 60(DE)

Erfinder: Rettig, Rainer, Dr., Shukuyawa
Sunny Gard, App 303
Zur Linde 27

W-5067 Kürten-Engeldorf(DE)

Erfinder: Nachtkamp, Klaus, Dr.
Silcherstrasse 13

W-4000 Düsseldorf 13(DE)

Erfinder: Pedaln, Josef, Dr.
Haferkamp 6

W-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: Arit, Dieter, Professor Dr.
Rybnikerstrasse 2
W-5000 Köln 80(DE)

54 Isocyanatocarbonsäuren, ein Verfahren zu Ihrer Herstellung und Ihrer Verwendung.

57 Isocyanatocarbonsäuren mit einem Gehalt an, an (cyclo)aliphatische tertiäre Kohlenstoffatome gebundenen, Isocyanatgruppen von 1 bis 30 Gew.-% und einem Gehalt an, gegebenenfalls zumindest teilweise in der Salzform vorliegenden, Carboxylgruppen von 0,5 bis 500 Milliäquivalenten pro 100 g, ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch Umsetzung von A) Diisocyanaten mit einer an ein primäres aliphatisches Kohlenstoffatom gebundenen Isocyanatgruppe und einer an ein tertiäres (cyclo)aliphatisches Kohlenstoffatom gebundenen Isocyanatgruppe, sowie gegebenenfalls B) bis zu 25 NCO-Äquivalentprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A) und B), an anderen Diisocyanaten des Molekulargewichtsbereichs 168 bis 300 mit C) 2,2-Bis-(hydroxymethyl)alkansäuren und gegebenenfalls D) sonstigen organischen Polyhydroxylverbindungen unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von 1,6:1 bis 2:1 und die Verwendung der Isocyanatocarbonsäuren in zumindest teilweise neutralisierter Form als Vernetzer für wäßrige Beschichtungsmittel auf Basis von in Wasser gelöst und/oder dispergiert vorliegenden Kunststoffen und Kunststoffvorläufern.

EP 0 548 669 A2

Die Erfindung betrifft neue, lagerstabile, an tertiäre Kohlenstoffatome gebundene Isocyanatgruppen und Carboxylgruppen in gegebenenfalls zumindest teilweise neutralisierter Form aufweisende Isocyanatocarbonsäuren, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie ihre Verwendung als Vernetzer für wäßrige Beschichtungsmittel.

In den letzten Jahren stieg die Bedeutung wäßriger Lacke und Beschichtungsmittel aufgrund immer strengerer Emissionsrichtlinien bezüglich der bei der Lackapplikation freiwerdenden Lösemittel stark an. Obwohl inzwischen bereits für viele Anwendungsbereiche wäßrige Lacksysteme zur Verfügung stehen, können diese das hohe Qualitätsniveau konventioneller, lösemittelhaltiger Lacke hinsichtlich Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit oder gegenüber mechanischer Belastbarkeit oftmals nur durch eine chemische Nachvernetzung während der Filmbildung erreichen.

Versuche, eine Nachvernetzung wäßriger Lacke mit Hilfe freie Isocyanatgruppen tragender Verbindungen zu erreichen, d.h. das auf dem Gebiet lösemittelhaltiger Beschichtungen bewährte Konzept der Polyurethanreaktivlacke auf wäßrige Systeme zu übertragen, wurden bislang nur wenige unternommen.

Die DE-OS 2 708 442 beschreibt den Zusatz monomerer organischer Diisocyanate zur Verbesserung des Eigenschaftsbildes wäßriger Polyurethandispersionen.

Nach der DE-OS 3 529 249 lassen sich organische Polyisocyanate zur Erhöhung der Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit sowie zur Verbesserung der Verschleißeigenschaften von Beschichtungen auf Basis von in Wasser dispergierten Homo- und Copolymerisaten einsetzen. Die beschriebenen positiven Effekte auf die Lackeigenschaften lassen sich auf eine durch Reaktion der Isocyanate mit Wasser gebildete "Harnstoffhülle" um die dispergierten Polymerteilchen zurückführen. Die als Zusatzmittel eingesetzten Polyisocyanate wirken somit nicht als Vernetzungsmittel für in Wasser dispergierte Kunststoffe oder Kunststoffvorläufer mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen.

Die Herstellung eines wäßrigen Polyurethanreaktivsystems aus ausgewählten, Emulgatorwirkung aufweisenden, wäßrigen Polyhydroxylverbindungen und niedrigviskosen freien Polyisocyanaten ist Gegenstand der DE-OS 3 829 587. Dabei werden Lackfilme erhalten, deren Eigenschaftsbild dem typischer, lösemittelhaltiger Zweikomponentenlacke entspricht. Aufgrund der allgemein schlechten Dispergierbarkeit organischer Polyisocyanate in Wasser ist dieses Verfahren jedoch auf spezielle Polyoldispersionen beschränkt. Zur Übertragung auf beliebige wäßrige, gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen tragende Bindemittel bedarf es hydrophiler, selbstdispersierbarer Polyisocyanatkomponenten.

Aromatische, hydrophil modifizierte Polyisocyanate, wie sie z.B. in der DE-OS 2 359 613 und der EP-A-61 628 beschrieben werden, sind aufgrund ihrer hohen Reaktivität gegenüber Wasser und der damit verbundenen Kohlendioxid-Entwicklung zum Einsatz in wäßrigen Lacksystemen nicht geeignet. Sie finden bevorzugt bei der Schaumstoff-Herstellung und auf dem Klebstoffsektor Verwendung. Isocyanat-funktionelle Vernetzer für wäßrige Beschichtungssysteme sind ausschließlich auf Basis der weniger reaktiven (cyclo-)aliphatischen Polyisocyanate herstellbar.

In der EP-A-0 206 059 werden hydrophil modifizierte, aliphatische Polyisocyanate als Zusatzmittel für wäßrige Klebstoffe beschrieben. Die Emulgierbarkeit dieser Polyisocyanate wird durch den Einbau Ethylenoxideinheiten aufweisender Polyetherketten erreicht. Für eine Anwendung auf dem Lacksektor sind derart hydrophilierte Polyisocyanate aufgrund der durch den relativ hohen Polyethergehalt verursachten, bleibenden Hydrophilie der Beschichtung jedoch weniger geeignet.

In der DE-OS 4 001 783 werden Carboxylgruppen enthaltende Polyisocyanatgemische beschrieben, die als erfindungswesentliches Kriterium Uretidiongruppen aufweisen. Diese Produkte werden u.a. als Bindemittel für Überzugsmittel verwendet. Da die Bereitstellung von Uretidiongruppen enthaltenden Polyisocyanaten einen separaten Verfahrensschritt, nämlich die Dimerisierung der Ausgangsisocyanate erfordert, handelt es sich hier um ein relativ aufwendiges Verfahren. Ein weiterer Nachteil, der prinzipiell allen Verfahren zur Herstellung Isocyanatgruppen enthaltender Produkte auf Basis der aus der Polyurethanlackchemie bekannten Diisocyanate, wie z.B. Hexamethylen-diisocyanat und Isophorondiisocyanat, zu eigen ist, liegt darin, daß nach der eigentlichen Herstellung ein aus arbeitshygienischer Sicht zu hoher Gehalt an Restmonomeren vorliegt, der anschließend mit aufwendigen Verfahren, wie z.B. der Dünnschichtdestillation, entfernt werden muß.

Es war daher die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe, Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die sowohl Isocyanatgruppen als auch Carboxylgruppen tragen, die über einen längeren Zeitraum keine nennenswerte Reaktion zwischen den Isocyanat- und Carboxylgruppen zeigen, also lagerstabil sind, die nach Neutralisation mit Basen in Wasser löslich bzw. dispergierbar sind, die in wäßriger Phase eine Topfzeit von mehreren Stunden aufweisen und zur Vernetzung von wäßrigen Lackbindemitteln verwendbar sind. Außerdem sollte das Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen zu Verfahrensprodukten mit einem Gehalt an monomerem Diisocyanat von unter 2 Gew.-% führen, ohne daß hierzu eine aufwendige Nachbehandlung erforderlich ist.

Diese Aufgabe konnte mit der Bereitstellung der nachstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Isocyanatocarbonsäuren bzw. dem Verfahren zu ihrer Herstellung gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung sind Isocyanatocarbonsäuren, gekennzeichnet durch

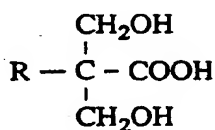
- a) einen Gehalt an, an (cyclo)aliphatische tertiäre Kohlenstoffatome gebundenen, Isocyanatgruppen von 1 bis 30 Gew.-% und
- b) einen Gehalt an, gegebenenfalls zumindest teilweise in der Salzform vorliegenden, Carboxylgruppen von 0,5 bis 500 Milliäquivalenten pro 100 g.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Isocyanatocarbonsäuren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- A) Diisocyanate des Molekulargewichtsbereichs 168 bis 300 mit einer an ein primäres aliphatisches Kohlenstoffatom gebundenen Isocyanatgruppe und einer an ein tertiäres (cyclo)aliphatisches Kohlenstoffatom gebundenen Isocyanatgruppe, sowie gegebenenfalls
- B) bis zu 25 NCO-Äquivalentprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A) und B), an anderen Diisocyanaten des Molekulargewichtsbereichs 168 bis 300, mit (cyclo)aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen

mit

- C) 2,2-Bis(hydroxymethyl)alkansäuren der Formel



in welcher

- R für Wasserstoff, einen Hydroxymethylrest oder einen Alkylrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen steht,

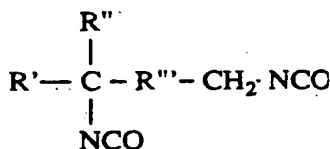
sowie gegebenenfalls

- D) sonstigen organischen Polyhydroxylverbindungen

unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von 1,6:1 bis 2:1, gegebenenfalls unter vorhergehender oder anschließender zumindest teilweiser Neutralisation der Carboxylgruppen der Komponente C) mit einer Base, zur Reaktion bringt, wobei im übrigen Art und Mengenverhältnisse der Ausgangskomponenten so gewählt werden, daß die resultierenden Isocyanatocarbonsäuren den oben genannten Angaben entsprechen.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch die Verwendung der neuen Isocyanatocarbonsäuren als Vernetzer für wäßrige Beschichtungsmittel auf Basis von in Wasser gelöst und/oder dispergiert vorliegenden Kunststoffen oder Kunststoffvorläufern.

Geeignete Diisocyanate A) sind beliebige Diisocyanate des Molekulargewichtsbereichs 168 bis 300, die eine an ein tertiäres (cyclo)aliphatisches Kohlenstoffatom gebundene und eine an ein primäres aliphatisches Kohlenstoffatom gebundene Isocyanatgruppe aufweisen. In Betracht kommen beispielsweise Diisocyanate der Formel



für welche

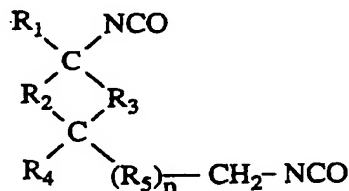
- R' und R'' für gleiche oder verschiedene Reste stehen und Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und

- R''' für einen zweiwertigen, gegebenenfalls verzweigten, gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen steht.

Derartige Diisocyanate bzw. ihre Herstellung sind beispielsweise in DE-OS 3 608 354 oder DE-OS 3 620 821 beschrieben. Bevorzugte derartige Diisocyanate sind solche, für welche R' und R'' jeweils für

Methylreste und R''' für zweiwertige, lineare aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen. Typische Vertreter sind beispielsweise 1,4-Diisocyanato-4-methylpentan, 1,5-Diisocyanato-5-methylhexan, 1,6-Diisocyanato-6-methylheptan, 1,5-Diisocyanato-2,2,5-trimethylhexan oder 1,7-Diisocyanato-3,7-dimethyloctan.

Bevorzugt werden jedoch als Ausgangskomponente A) aliphatisch-cycloaliphatische Diisocyanate der allgemeinen Formel



verwendet, für welche

R₁ für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen Methylrest steht,

R₂ und R₃ für gleiche oder verschiedene zweiwertige, gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen stehen, wobei die Summe der Kohlenstoffatome dieser Reste vorzugsweise 3 bis 6, insbesondere 4 oder 5 beträgt,

R₄ für Wasserstoff oder für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für Wasserstoff oder einen Methylrest steht,

R₅ für einen zweiwertigen, gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4, insbesondere 1 bis 3, Kohlenstoffatomen steht und

n für 0 oder 1 steht.

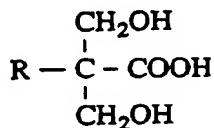
Als Ausgangskomponente A) besonders bevorzugte derartige aliphatisch-cycloaliphatische Diisocyanate sind z.B. 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethylcyclohexan, welches im allgemeinen als Gemisch der 4- und 3-Isocyanatomethyl-Isomeren vorliegt, 1-Isocyanato-1-methyl-4-(4-isocyanatobut-2-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-1,2,2-trimethyl-3-(2-isocyanatoethyl)-cyclopentan oder 1-Isocyanato-1,4(3)-dimethyl-4(3)-isocyanatomethyl-cyclohexan, welches im allgemeinen in Form eines 4-Methyl-4-isocyanatomethyl- und 3-Methyl-3-isocyanatomethyl-Isomerengemischs vorliegt. Geeignet sind jedoch auch z.B. 1-Isocyanato-1-n-butyl-3-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan oder 1-Isocyanato-1,2-dimethyl-3-ethyl-3-isocyanatomethyl-cyclopentan.

Die Herstellung derartiger aliphatisch-cycloaliphatischer Diisocyanate ist beispielsweise in EP-A-0 153 561 beschrieben. Beliebige Gemische der beispielhaft genannten Diisocyanate der zuletzt genannten allgemeinen Formeln können selbstverständlich ebenfalls als Komponente A) beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

Die Diisocyanate A) können gegebenenfalls zusammen mit anderen Diisocyanaten B) zum Einsatz gelangen, wobei die Diisocyanate B) maximal in einer Menge von 25 NCO-Äquivalentprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Diisocyanate A) und B) verwendet werden.

Bei den gegebenenfalls mitzuverwendenden Diisocyanaten B) handelt es sich um solche mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen des Molekulargewichtsbereichs 168 bis 300, welche keine an tertiäre Kohlenstoffatome gebundene Isocyanatgruppen aufweisen, wie beispielsweise von Hexamethylen-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan und/oder von 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan. Die Mitverwendung derartiger Diisocyanate B) ist allerdings nicht bevorzugt.

Bei der Komponente C) handelt es sich um 2,2-Bis(hydroxymethyl)alkansäuren der Formel



wobei

R für Wasserstoff, einen Hydroxymethylrest oder einen Alkylrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit bis zu acht Kohlenstoffatomen steht. Besonders bevorzugt werden 2,2-Bis-(hydroxymethyl)essigsäure, 2,2,2-Tris-(hydroxymethyl)essigsäure, 2,2-Bis(hydroxymethyl)-butansäure und 2,2-Bis-(hydroxymethyl)pentansäure. Ganz besonders bevorzugt wird 2,2-Bis-(hydroxymethyl)propionsäure.

Bei der gegebenenfalls mitzuverwendenden Komponente D) handelt es sich beispielsweise um D1) niedermolekulare aliphatische Polyole des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 799 und/oder um D2) höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen eines dampfdruck bzw. membranometrisch bestimmten Molekulargewichts M_n von 800 bis 12.000, vorzugsweise 800 bis 5 000, und/oder um D3) hydrophile Gruppen aufweisende ein- oder mehrwertige Alkohole. Unter diesen Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen D) sind die niedermolekularen, mehrwertigen Alkohole D1) bevorzugt.

Bei den niedermolekularen, mehrwertigen Alkoholen handelt es sich um aliphatische Polyole des genannten Molekulargewichtsbereichs, vorzugsweise des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 200, wie beispielsweise Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,3-, 2,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, Perhydrobisphenol A, Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, niedermolekulare Hydroxylgruppen aufweisende Ester derartiger Polyole mit Dicarbonsäuren der nachstehend beispielhaft genannten Art oder niedermolekulare Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte derartiger einfacher Polyole oder beliebige Gemische derartiger mehrwertiger modifizierter oder nichtmodifizierter Alkohole.

Bei den höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen D2) handelt es sich um die höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen der aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Art. Diese Polyhydroxylverbindungen tragen pro Molekül mindestens zwei Hydroxylgruppen und weisen im allgemeinen einen Hydroxylgruppengehalt von 0,3 bis 17, vorzugsweise 0,9 bis 6 Gew.-%, auf.

Höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen sind beispielsweise die den gemachten Angaben entsprechenden Polyester-Polyole auf Basis von niedermolekularen einfachen Alkoholen der bereits beispielhaft genannten Art und mehrbasischen Carbonsäuren wie beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Maleinsäure, den Anhydriden derartiger Säuren oder beliebigen Gemischen derartiger Säuren bzw. Säureanhydride. Auch den obigen Angaben entsprechende, Hydroxylgruppen aufweisende Polylactone, insbesondere Poly- ϵ -caprolactone sind geeignet.

Ebenfalls als Komponente D2) geeignet sind die, obigen Ausführungen entsprechenden, Polyether-Polyole, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Startermoleküle sind beispielsweise die oben bereits genannten einfachen Polyole, Wasser, organische Polyamine mit mindestens zwei N-H-Bindungen oder beliebige Gemische derartiger Startermoleküle. Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

Ferner als Komponente D2) geeignet sind die, obigen Ausführungen entsprechenden, Hydroxylgruppen aufweisenden Polycarbonate, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von einfachen Diolen der oben bereits beispielhaft genannten Art mit Diarylcarbonaten, beispielsweise Diphenylcarbonat oder Phosgen hergestellt werden können.

Ebenfalls als Komponente D2) geeignet sind die, obigen Ausführungen entsprechenden, Polyhydroxypolyacrylate der bekannten Art.

Es handelt sich bei diesen Verbindungen um Copolymerisate von Hydroxylgruppen aufweisenden olefinischen Monomeren mit Hydroxylgruppen-freien olefinischen Monomeren. Beispiele für geeignete Monomere sind Vinyl- bzw. Vinylidenmonomere wie z.B. Styrol, α -Methylstyrol, o- bzw. p-Chlorstyrol, o-, m- oder p-Methylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, Acrylsäure, (Meth)Acrylnitril, Acryl- und Methacrylsäureester mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente wie beispielsweise Ethylacrylat, Methylacrylat, n- bzw. Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Isooctylmethacrylat; Diester der Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäure mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente, (Meth)Acrylsäureamid, Vinylester von Alkanmonocarbonsäuren mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen wie Vinylacetat oder Vinylpropionat und Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest wie z.B. 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 4-Hydroxybutyl, Trimethylolpropanmono- oder Pentaerythritmono-acrylat oder -methacrylat. Beliebige Gemische der beispielhaft genannten Monomeren können bei der Herstellung der hydroxyfunktionellen Polyacrylate selbstverständlich auch eingesetzt werden.

Geeignete Hydroxylverbindungen D3) sind beispielsweise hydrophile Seiterketten aufweisende Diole der in der US-PS 4 190 566 genannten Art oder hydrophile einwertige Polyetheralkohole der in der US-PS 4 237 264 genannten Art. Selbstverständlich ist es auch möglich, andere Polyolkomponenten mit hydrophilen

bzw. potentiell hydrophilen Gruppen, wie z.B. Sulfonatgruppen als Komponente D3) oder als Teil der Komponente D3) einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Isocyanatocarbonsäuren weisen einen Gehalt an, an (cyclo)aliphatische tertiäre Kohlenstoffatome gebundenen Isocyanatgruppen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und einen
 5 Gehalt an, gegebenenfalls zumindest teilweise neutralisiert vorliegenden, Carboxylgruppen von 0,5 bis 500, vorzugsweise 5,0 bis 300 und insbesondere 10 bis 100 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff auf. Die NCO-Funktionalität der erfindungsgemäßen Verbindungen liegt im allgemeinen bei mindestens 2,0, vorzugsweise bei 2,0 bis 4,5. Der Gehalt der Isocyanatocarbonsäuren an innerhalb von Polyetherketten eingebauten Ethylenoxideinheiten ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) liegt bei 0 bis 30, vorzugsweise bei 0 bis 20 und besonders bevorzugt
 10 bei 0 %. Derartige Polyetherketten liegen in den erfindungsgemäßen Verbindungen dann vor, wenn eine entsprechende Komponente D3) bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mitverwendet worden ist.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangskomponenten A) und gegebenenfalls B) sowie C) und gegebenenfalls D) in solchen Mengen eingesetzt, daß ein Äquivalentver-
 15 hältnis zwischen Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,4:1 bis 2:1, vorzugsweise 1,6:1 bis 2:1, vorliegt, mit der Maßgabe, daß im Falle der Mitverwendung von Diisocyanaten B) ohne tertiär gebundene Isocyanatgruppen das Äquivalentverhältnis, bezogen auf nichttertiär gebundene Isocyanatgruppen der Komponenten A) und B) sowie die Hydroxylgruppen der Komponenten C) und D) bei maximal 1:1 liegt. Im übrigen werden Art und Mengenverhältnisse der Ausgangskomponenten im Rahmen der gemachten
 20 Offenbarung so gewählt, daß als Verfahrensprodukte Isocyanatocarbonsäuren mit den genannten Eigenschaften resultieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in der Schmelze auch in Gegenwart von inerten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Vorzugsweise wird das Verfahren in Gegenwart von gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmitteln durchgeführt, wobei man bevorzugt bis zu 50 Gew.-%, besonders
 25 bevorzugt bis zu 40 Gew.-%, Lösungsmittel, bezogen auf Lösung, verwendet.

Brauchbare inerte Lösungsmittel sind z.B. Ethylacetat, Butylacetat, Ethylenglykolmonomethyl- oder -ethyletheracetat, Butyldiglykolacetat, Diethylenglykoldimethylether, 1-Methoxypropyl-2-acetat, 2-Butanon oder deren Gemische.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man beispielsweise so vorgehen, daß man
 30 entweder alle Ausgangskomponenten gemeinsam vorlegt, oder die Diisocyanate A) und gegebenenfalls B) gemeinsam mit der Komponente C) vorlegt, homogen verrührt und gegebenenfalls die Komponenten D), u.U. aufgeschmolzen, über einen Tropftrichter zudosiert, wobei man die Reaktion im Temperaturbereich von 20 bis 150 °C, bevorzugt 40 bis 120 °C und besonders bevorzugt von 40 bis 100 °C, ablaufen läßt. Die Reaktion ist beendet, wenn der aus der Stöchiometrie der Ausgangsmaterialien errechnete theoretische
 35 NCO-Gehalt erreicht oder geringfügig unterschritten ist.

Der Restmonomeregehalt der so erhaltenen erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte liegt im allgemeinen ohne separat durchgeführte Monomerenentfernung unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-%. Falls Diisocyanate B) ohne tertiär gebundene Isocyanatgruppen im Rahmen der gemachten Ausführungen mitverwendet werden, werden diese zu mindestens 99,9 % in die Verfahrensprodukte eingebaut, so daß der
 40 Gehalt der Verfahrensprodukte an freien, nicht gebundenen Diisocyanaten B) im allgemeinen unter 0,1 Gew.-% liegt.

Die erfindungsgemäßen Isocyanatocarbonsäuren können in lösungsmittelfreier Form, je nach Zusammensetzung, als Flüssigkeiten oder Feststoffe vorliegen. Die Schmelzpunkte der festen Verbindungen können bei bis zu 200 °C liegen. Der Aggregatzustand und der Schmelzpunkt der lösungsmittelfreien
 45 Produkte sind durch die Wahl der Ausgangsmaterialien und ihr stöchiometrisches Verhältnis beeinflussbar.

Die Isocyanatocarbonsäuren stellen bei Umgebungstemperatur lagerstabile Verbindungen dar, d.h., daß auch nach längerer Lagerung, z.B. über ein Jahr keine nennenswerte Reaktion zwischen den tertiären Isocyanatgruppen und den Carboxylgruppen stattfindet.

Die erfindungsgemäßen Isocyanatocarbonsäuren stellen wertvolle Vorprodukte zum Aufbau hochmolekularer Polyurethane in wäßrigem Medium dar. Hierzu können z.B. in Wasser gelöste oder dispergierte,
 50 Hydroxylgruppen enthaltende Polymere oder Semipolymere mit den zumindest teilweise neutralisierten und in Wasser gelösten oder dispergierten Isocyanatocarbonsäuren im Sinne von wäßrigen Zweikomponenten-Systemen zur Umsetzung gebracht werden.

Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Isocyanatocarbonsäuren, in zumindest teilweise
 55 neutralisierter Form, als Vernetzer für wäßrige Beschichtungsmittel auf Basis von in Wasser löslichen und/oder dispergierten Kunststoffen oder Kunststoffvorläufern als Bindemittel verwendet.

Für beide Anwendungen ist eine zumindest teilweise Überführung der Carboxylgruppen in die Salzform durch Neutralisation mit einer geeigneten Base erforderlich, um die Wasserlöslichkeit bzw. -

dispergierbarkeit der Isocyanatocarbonsäuren zu gewährleisten. Besonders gut geeignete Basen sind insbesondere tertiäre Amine wie beispielsweise Triethylamin, N-Methylpyrrolidin, N-Methylpiperidin oder N-Methylmorpholin oder gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige tertiäre Amine, insbesondere Aminoalkohole wie beispielsweise Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, 2-(N,N-Dimethylamino)-isopropanol oder N,N-Dimethylethanolamin.

Die zumindest teilweise Neutralisation der Carboxylgruppen erfolgt im allgemeinen im Anschluß an die Durchführung der erfindungsgemäßen Additionsreaktion. Grundsätzlich möglich wäre jedoch auch die Verwendung von zumindest teilweise neutralisierten Aufbaukomponenten C) als Ausgangsmaterial bei der Herstellung der Isocyanatocarbonsäuren.

Für den Fall, daß die Isocyanatocarbonsäuren in flüssiger Form, - Lösungsmittelfrei oder als Lösung - vorliegen, können diese in das die gewählte Menge Amin enthaltende Wasser eingerührt werden, oder das aminhaltige Wasser kann in die flüssigen Polyisocyanatocarbonsäuren eingerührt werden. Es ist selbstverständlich auch möglich, die flüssigen Isocyanatocarbonsäuren zunächst mit dem Amin teilweise oder ganz zu neutralisieren und dann in Wasser einzubringen bzw. das Wasser in die neutralisierten Isocyanatocarbonsäuren einzutragen. Liegen die erfindungsgemäßen Isocyanatocarbonsäuren als Feststoff vor, so ist es am zweckmäßigsten, diese in gemahlener Form in das die gewünschte Menge Neutralisationsamin enthaltende Wasser einzurühren.

Die Frage, ob bei diesen Verfahrensweisen wäßrige Lösungen oder Dispersionen der erfindungsgemäßen Isocyanatocarbonsäuren entstehen, hängt selbstverständlich von der Art und den Mengenverhältnissen der zur Herstellung der Isocyanatocarbonsäuren eingesetzten Ausgangsmaterialien und insbesondere vom Gehalt an hydrophilen Zentren ab. Auf jeden Fall ist es eine der wichtigsten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Isocyanatocarbonsäuren, daß sie im wäßrigen Milieu über einen längeren Zeitraum weitgehend unverändert löslich bzw. dispergierbar sind, da die tertiär gebundenen Isocyanatgruppen nur sehr langsam mit dem Wasser abreagieren. Die die erfindungsgemäßen Isocyanatocarbonsäuren enthaltenden wäßrigen Lösungen bzw. Dispersionen weisen im allgemeinen Topfzeiten von mehreren Stunden auf.

Die Vereinigung der erfindungsgemäßen Isocyanatocarbonsäuren mit den zu vernetzenden wäßrigen Beschichtungsbindemitteln kann z.B. durch einfaches Verrühren der nach einer der oben beschriebenen Methoden hergestellten wäßrigen Lösungen bzw. Dispersionen der erfindungsgemäßen Isocyanatocarbonsäuren mit den zu vernetzenden wäßrigen Lack- bzw. Beschichtungsbindemitteln erfolgen.

Es ist auch möglich, die erfindungsgemäßen Isocyanatocarbonsäuren in die das gewählte Neutralisationsamin und gegebenenfalls noch weiteres Wasser enthaltenden zu vernetzenden wäßrigen Beschichtungsbindemittel einzurühren.

Für die Vernetzung mit erfindungsgemäßen Isocyanatocarbonsäuren geeignete wäßrige Beschichtungsmittel sind insbesondere solche, die als Bindemittel Kunststoffe bzw. Kunststoffvorläufer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) in Wasser dispergierte Polyurethanen, die aufgrund der in den Urethangruppen vorliegenden aktiven Wasserstoffatome mit Polyisocyanaten vernetzbar sind, (ii) in Wasser gelösten oder dispergierten Hydroxylgruppen aufweisenden Polyacrylaten, insbesondere solchen des Molekulargewichtsbereichs 1 000 bis 10 000, die mit organischen Polyisocyanaten als Vernetzer wertvolle Zweikomponenten-Bindemittel darstellen und (iii) in Wasser dispergierte, gegebenenfalls Urethan-modifizierte, Hydroxylgruppen aufweisende Polyesterharze, der aus der Polyester- und Alkydharzchemie an sich bekannten Art.

Den mit erfindungsgemäßen Isocyanatocarbonsäuren formulierten Beschichtungs-Systemen können selbstverständlich die üblichen Hilfs- und Zusatzmittel zugesetzt werden.

Die Applikation dieser zweikomponentigen wäßrigen Beschichtungsmittel kann nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Spritzen, Streichen, Tauchen, Fluten oder mit Hilfe von Walzen oder Rakeln auf beliebige Substrate ein- oder mehrschichtig erfolgen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Alle Prozentangaben und alle Angaben in "Teilen" beziehen sich auf das Gewicht.

Ausgangsmaterialien A:

Diisocyanat I

1-Isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethylcyclohexan (Beispiel 1 der DE-OS 3 402 623)

Diisocyanat II

1-Isocyanato-1-methyl-4(4-isocyanatobut-2-yl)-cyclohexan (Beispiel 2 der DE-OS 3 402 623)

Ausgangsmaterialien D:

Polyester

- 5 Mittleres Molekulargewicht 840, hergestellt aus Adipinsäure und 1,6-Hexandiol Hydroxylgruppengehalt: 4 %.

Polyether I

- 10 Linearer, auf Diethylenglykol-mono-n-butylether (= "Butyldiglykol") gestarteter Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischether, monofunktionell
Molekulargewicht: ca. 2 250
Hydroxylgruppengehalt: 0,75 %.

15 Polyether II

Tegomer® D-3123 (Th. Goldschmidt AG, Essen), Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischether, difunktionell
Molekulargewicht: ca. 1 180
Hydroxylgruppengehalt: 2,9 %.

20

Dispersion I

Wäßrige Polyester-Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 55 % und einer OH-Zahl von ca. 40, hergestellt aus:

- 25 7,5 % Trimethylolpropan
15,4 % Hexandiol-1,6
26,4 % Phthalsäureanhydrid
5,6 % Tetrahydrophthalsäureanhydrid
3,8 % Dimethylethanolamin
30 14,7 % Butyldiglykol
6,7 % i-Butanol
19,8 % Wasser

Dispersion II

- 35 Wäßrige Polyester-Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 67 % und einer OH-Zahl von ca. 67, hergestellt aus:

- 25,4 % Hexandiol-1,6
6,7 % Trimethylolpropan
40 27,8 % Phthalsäureanhydrid
7,1 % Trimellithsäureanhydrid
13,3 % Butyldiglykol
5,2 % Dimethylethanolamin
14,5 % Wasser

45

Dispersion III

Wäßrige Dispersion eines Hydroxylgruppen enthaltenden Polyester-Polyurethanharzes mit einem Festkörpergehalt von 46,5 % und einer OH-Zahl von ca. 33, hergestellt aus:

- 50 1,2 % Isononansäure
5,8 % Trimethylolpropan
7,2 % Hexandiol-1,6
4,0 % Cyclohexandimethanol
7,4 % Adipinsäure
55 8,4 % Isophthalsäure
2,9 % Dimethylolpropionsäure
9,3 % Isophorondiisocyanat
1,2 % Dimethylethanolamin

0,4 % ® Additol XW 395*
52,2 % Wasser

Dispersion IV

5 Wäßrige Dispersion eines Polyacrylats mit einem Festkörpergehalt von 45 % und einer OH-Zahl von ca.
60, hergestellt aus:
14,0 % Hydroxyethylmethacrylat
8,0 % Methylmethacrylat
10 18,3 % Butylacrylat
3,7 % Acrylsäure
1,5 % Azoisobuttersäurenitril
0,3 % t-Butyloctat
2,0 % Ammoniak
15 52,2 % Wasser

Dispersion V

20 Wäßrige Dispersion eines Polyester-Polyurethans mit einem Festkörpergehalt von 45 % und einer OH-
Zahl von ca. 33, hergestellt aus:
2,0 % Sojaölfettsäure
5,6 % Trimethylolpropan
10,1 % Hexandiol-1,6
7,1 % Adipinsäure
25 8,1 % Isophthalsäure
2,8 % Dimethylolpropionsäure
9,2 % Isophorondiisocyanat
0,1 % Zinn(II)oktoat
1,3 % Dimethylethanolamin
30 53,7 % Wasser

Dispersion VI

35 Wäßrige Dispersion eines Polyacrylats mit einem Festkörpergehalt von 40 % und einer OH-Zahl von
ca. 38, hergestellt aus:
11,2 % Styrol
5,0 % Methylmethacrylat
13,5 % Butylacrylat
6,8 % Hydroxyethylmethacrylat
40 2,0 % Acrylsäure
0,7 % Dodecylmercaptan
0,3 % Dimethylethanolamin
0,4 % Emulgator
0,1 % Ammoniumperoxodisulfat
45 60,0 % Wasser

Beispiele

Beispiel 1

50 70,7 Teile Diisocyanat I und 29,3 Teile 2,2-Bis(hydroxymethyl)-propionsäure werden gemeinsam vorge-
legt und auf ca. 80 °C erhitzt. Durch die einsetzende exotherme Reaktion steigt die Temperatur auf ca.
130 °C. Nachdem dieser Reaktionsschub abgeklungen ist, wird die Temperatur für 6 Stunden auf ca. 100 °C

55 *Handelsübliches Verlaufsmittel, Hersteller: Hoechst AG, Frankfurt

*3-Benzyl-4-hydroxybiphenylpolyglykolether

gehalten.

Man erhält einen farblosen Feststoff mit einem NCO-Gehalt von 7,6 %, einem Gehalt an Carboxylgruppen von 219 Milliäquivalenten pro 100 g und einem Schmelzpunkt von 135 bis 145 °C. Der Gehalt an monomerem Diisocyanat liegt bei 0,4 %.

Beispiel 2

33,2 Teile Diisocyanat I, 40,4 Teile des Polyesters und 6,4 Teile 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure werden in 20,0 Teilen Toluol vorgelegt. Man läßt zunächst eine Stunde bei 50 °C rühren, anschließend sieben Stunden bei 60 °C und weitere sieben Stunden bei 90 °C. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein farbloses wachsartiges Produkt mit einem NCO-Gehalt von 6,3 %, einem Gehalt an Carboxylgruppen von 60 Milliäquivalenten pro 100 g. Der Gehalt an monomerem Diisocyanat I liegt bei 1,4 %.

Beispiel 3

50,0 Teile Diisocyanat I, 6,9 Teile 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure, 2,6 Teile Ethylenglykol und 5,5 Teile Trimethylolpropan werden in 35,0 Teilen Ethylacetat vorgelegt. Man läßt 18 Stunden bei 60 °C reagieren und erhält eine blaßgelbe Lösung mit einer Viskosität von 1 600 mPa.s (23 °C). Der Isocyanatgehalt beträgt 12,3 %, der Carboxylgruppengehalt 79 Milliäquivalenten pro 100 g und der Gehalt an monomerem Diisocyanat 1,1 %, jeweils bezogen auf Feststoff.

Zur Überprüfung der Lagerstabilität bei Raumtemperatur wurden der Gehalt an Isocyanatgruppen und die Viskosität über einen längeren Zeitraum verfolgt.

Zeit (Monate)	NCO-Gehalt (%)	Viskosität (mPa.s 23 °C)
0	8,0	1 600
2	7,8	1 800
4	7,7	1 950
6	7,7	2 200
8	7,6	2 300
10	7,5	2 450
12	7,4	6 600

Beispiel 4

50,0 Teile Diisocyanat I und 6,9 Teile 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure werden in 35,0 Teilen Butylacetat vorgelegt. Man läßt bei 50 °C 2,6 Teile Ethylenglykol und 5,5 Teile Trimethylolpropan gemeinsam aufgeschmolzen über zwei Stunden zutropfen. Es wird zunächst noch zwei Stunden bei derselben Temperatur und anschließend je acht Stunden bei 60 bzw. 100 °C nachgerührt. Die blaßgelbe Lösung weist eine Viskosität von 9 300 mPa.s (23 °C) auf. Die Isocyanatocarbonsäure weist einen NCO-Gehalt von 11,7 % einen Carboxylgruppengehalt von 79 Milliäquivalenten pro 100 g und einen Gehalt an monomerem Diisocyanat von 0,2 %, jeweils bezogen auf Feststoff, auf.

Beispiel 5

51,1 Teile Diisocyanat I und 7,1 Teile 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure werden in 30,0 Teilen Diethylenglykoldimethylether vorgelegt und auf 50 °C erwärmt. 6,2 Teile 1,8-Octandiol und 5,6 Teile 1,2,6-Hexantriol werden gemeinsam in geschmolzenem Zustand über 1 Stunde zugetropft. Anschließend wird noch 12 Stunden bei 60 °C und 3 Stunden bei 80 °C nachgerührt. Die erhaltene Lösung weist eine Viskosität von 9 500 mPa.s (23 °C) auf. Die gelöste Isocyanatocarbonsäure weist einen NCO-Gehalt von 11,7 %, einen Carboxylgruppengehalt von 75 Milliäquivalenten pro 100 g und einen Gehalt an monomerem Diisocyanat von 1,1 %, jeweils bezogen auf Feststoff, auf.

Beispiel 6

36,0 Teile Diisocyanat I und 5,0 Teile 2,2-Bis(hydroxymethyl)-propionsäure werden in 30,0 Teilen Diethylenglykoldimethylether vorgelegt. Bei 50 °C läßt man 25,0 Teile des Polyesters und 4,0 Teile 1,2,6-

Hexantriol gemeinsam als Schmelze über 2,5 Stunden zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 9 Stunden bei 60 °C und 3 Stunden bei 80 °C nachgerührt. Die resultierende Lösung weist eine Viskosität von 8 000 mPa.s (23 °C) auf. Die gelöste Isocyanatocarbonsäure weist einen NCO-Gehalt von 8,4 %, einen Carboxylgruppengehalt von 53 Milliäquivalenten pro 100 g und einen Gehalt an monomerem Diisocyanat von 1,3 %, jeweils bezogen auf Feststoff, auf.

Beispiel 7

48,5 Teile Diisocyanat I werden in 35,0 Teilen Ethylacetat vorgelegt. Bei 60 °C wird über vier Stunden ein Gemisch aus 5,1 Teilen 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol und 4,7 Teilen Trimethylolpropan zutropft. Man läßt zehn Stunden bei 60 °C nachrühren und gibt 6,7 Teile 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure hinzu. Nach weiteren 18 Stunden bei 60 °C und acht Stunden bei 80 °C erhält man eine Klare, blaßgelbe Lösung der Viskosität 900 mPa.s (23 °C). Die gelöste Isocyanatocarbonsäure weist einen NCO-Gehalt von 13,9 %, einen Carboxylgruppengehalt von 77 Milliäquivalenten pro 100 g und einen Gehalt an monomerem Diisocyanat von 1,5 %, jeweils bezogen auf Feststoff, auf.

Beispiel 8

52,5 Teile Diisocyanat I und 3,6 Teile 2,2-Bis(hydroxymethyl)-propionsäure werden in 30 Teilen Diethylenglykoldimethylether vorgelegt. Bei 55 °C werden 10,8 Teile 1,2,6-Hexantriol und 3,1 Teile Polyether I gemeinsam über drei Stunden zutropft. Man läßt 12 Stunden bei derselben Temperatur und 8 Stunden bei 80 °C nachrühren. Die klare Lösung weist eine Viskosität von 1 600 mPa.s (23 °C) auf. Die gelöste Isocyanatocarbonsäure weist einen NCO-Gehalt von 14,3 %, einen Carboxylgruppengehalt von 39 Milliäquivalenten pro 100 g und einen Gehalt an monomerem Diisocyanat von 1,7 %, jeweils bezogen auf Feststoff, auf.

Beispiel 9

38,5 Teile Diisocyanat I und 2,7 Teile 2,2-Bis(hydroxymethyl)-propionsäure werden in 30,0 Teilen Diethylenglykoldimethylether vorgelegt. Bei 55 °C werden 22,3 Teile Polyether I, 4,0 Teile Trimethylolpropan und 2,5 Teile Ethylenglykol über acht Stunden zutropft. Man läßt 12 Stunden bei derselben Temperatur und 12 Stunden bei 100 °C nachrühren. Die erhaltene Lösung weist eine Viskosität von 350 mPa.s (23 °C) auf. Die gelöste Isocyanatocarbonsäure weist einen NCO-Gehalt von 10,3 %, einen Carboxylgruppengehalt von 28 Milliäquivalenten pro 100 g und einen Gehalt an monomerem Diisocyanat von 1,8 %, jeweils bezogen auf Feststoff, auf.

Beispiel 10

48,6 Teile Diisocyanat I und 3,4 Teile 2,2-Bis(hydroxymethyl)-propionsäure werden in 30,0 Teilen Diethylenglykoldimethylether vorgelegt. Bei 55 °C werden 10,7 Teile 1,2,6-Hexantriol und 7,4 Teile Polyether II gemeinsam über sechs Stunden zutropft. Man läßt 8 Stunden bei 60 °C, 8 Stunden bei 80 °C und 8 Stunden bei 100 °C nachrühren. Die klare gelbe Lösung weist eine Viskosität von 6 800 mPa.s (23 °C) auf. Die gelöste Isocyanatocarbonsäure weist einen NCO-Gehalt von 10,9 %, einen Carboxylgruppengehalt von 36 Milliäquivalenten pro 100 g und einen Gehalt an monomerem Diisocyanat von 0,9 %, jeweils bezogen auf Feststoff, auf.

Beispiel 11

37,5 Teile Diisocyanat I und 2,6 Teile 2,2-Bis(hydroxymethyl)-propionsäure werden in 30,0 Teilen Diethylenglykoldimethylether vorgelegt. Hierzu tropft man bei 60 °C 21,7 Teile Polyether I und 8,2 Teile Trimethylolpropan gemeinsam über sechs Stunden zu. Nach weiteren 12 Stunden bei 60 °C und 12 Stunden bei 100 °C ist ein NCO-Gehalt von 6,0 % erreicht. Die Viskosität der Lösung beträgt 1 500 mPa.s (23 °C) auf. Die gelöste Isocyanatocarbonsäure weist einen NCO-Gehalt von 8,6 %, einen Carboxylgruppengehalt von 28 Milliäquivalenten pro 100 g und einen Gehalt an monomerem Diisocyanat von 1,3 %, jeweils bezogen auf Feststoff, auf.

Beispiel 12

46,3 Teile Diisocyanat I, 8,0 Teile Hexamethylendiisocyanat und 6,4 Teile 2,2-Bis(hydroxymethyl)-propionsäure werden in 30,0 Teilen Diethylenglykoldimethylether vorgelegt. Bei 50 °C wird über vier Stunden eine Schmelze aus 4,8 Teilen Trimethylolpropan und 4,5 Teilen Ethylenglykol zugetropft. Man läßt 14 Stunden bei 50 °C nachrühren und erhält eine klare farblose Lösung mit einer Viskosität von 4 500 mPa.s (23 °C). Die gelöste Isocyanatocarbonsäure weist einen NCO-Gehalt von 12,9 %, einen Carboxylgruppengehalt von 68 Milliäquivalenten pro 100 g, einen Gehalt an monomerem Diisocyanat I von 0,4 % und an monomerem Hexamethylendiisocyanat von 0,04 %, jeweils bezogen auf Feststoff, auf.

Beispiel 13

53,4 Teile Diisocyanat I und 5,5 Teile 2,2-Bis(hydroxymethyl)-propionsäure werden in 30,0 Teilen Diethylenglykoldimethylether vorgelegt. Bei 55 °C werden 11,1 Teile 1,2,6-Hexantriol über zwei Stunden zugetropft. Man läßt 12 Stunden bei 60 °C und 8 Stunden bei 80 °C nachrühren. Die klare Lösung weist eine Viskosität von 8 700 mPa.s (23 °C) auf. Die gelöste Isocyanatocarbonsäure weist einen NCO-Gehalt von 12,6 %, einen Carboxylgruppengehalt von 59 Milliäquivalenten pro 100 g und einen Gehalt an monomerem Diisocyanat von 0,9 %, jeweils bezogen auf Feststoff, auf.

Beispiel 14

49,5 Teile Diisocyanat I und 3,4 Teile 2,2-Bis(hydroxymethyl)-propionsäure werden in 30,0 Teilen Diethylenglykoldimethylether vorgelegt. Bei 50 °C wird eine aufgeschmolzene Mischung aus 11,3 Teilen Trimethylolpropan und 5,8 Teilen des Polyethers I über drei Stunden zugetropft. Es wird 15 Stunden bei 50 °C und 8 Stunden bei 75 °C nachgerührt. Die klare Lösung weist eine Viskosität von 9 500 mPa.s (23 °C) auf. Die gelöste Isocyanatocarbonsäure weist einen NCO-Gehalt von 11,9 %, einen Carboxylgruppengehalt von 37 Milliäquivalenten pro 100 g und einen Gehalt an monomerem Diisocyanat von 0,6 %, jeweils bezogen auf Feststoff, auf.

Beispiel 15

56,1 Teile Diisocyanat II, 6,4 Teile 2,2-Bis(hydroxymethyl)-propionsäure werden in 30,0 Teilen Diethylenglykoldimethylether vorgelegt. Bei 60 °C wird eine aufgeschmolzene Mischung aus 2,4 Teilen Ethylenglykol und 5,1 Teilen Trimethylolpropan über zwei Stunden zugetropft. Nach 12 Stunden bei 60 °C und 8 Stunden bei 80 °C Nachrührzeit erhält man eine bläugelbe Lösung der Viskosität 7 600 mPa.s (23 °C) auf. Die gelöste Isocyanatocarbonsäure weist einen NCO-Gehalt von 9,9 %, einen Carboxylgruppengehalt von 68 Milliäquivalenten pro 100 g und einen Gehalt an monomerem Diisocyanat von 0,4 %, jeweils bezogen auf Feststoff, auf.

Beispiel 16

55,0 Teile Diisocyanat II und 3,1 Teile 2,2-Bis(hydroxymethyl)-propionsäure werden in 30,0 Teilen Diethylenglykoldimethylether vorgelegt und auf 60 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur läßt man ein Gemisch aus 9,3 Teilen 1,2,6-Hexantriol und 2,6 Teilen Polyether I über drei Stunden zutropfen. Es wird 12 Stunden bei derselben Temperatur, 6 Stunden bei 80 °C und 1 Stunde bei 100 °C nachgerührt. Die erhaltene Lösung weist eine Viskosität von 1 750 mPa.s (23 °C) auf. Die gelöste Isocyanatocarbonsäure weist einen NCO-Gehalt von 12,0 %, einen Carboxylgruppengehalt von 33 Milliäquivalenten pro 100 g und einen Gehalt an monomerem Diisocyanat von 1,6 %, jeweils bezogen auf Feststoff, auf.

Beispiel 17

50,7 Teile Diisocyanat II und 5,8 Teile 2,2-Bis(hydroxymethyl)-propionsäure werden in 35,0 Teilen Ethylacetat vorgelegt. Bei 55 °C läßt man ein Gemisch aus 4,4 Teilen 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol und 4,1 Teilen Trimethylolpropan über zwei Stunden zutropfen. Es wird 14 Stunden bei 60 °C und 8 Stunden bei 80 °C nachgerührt. Die erhaltene Lösung weist eine Viskosität von 1 100 mPa.s (23 °C) auf. Die gelöste Isocyanatocarbonsäure weist einen NCO-Gehalt von 11,9 %, einen Carboxylgruppengehalt von 66 Milliäquivalenten pro 100 g und einen Gehalt an monomerem Diisocyanat von 1,9 %, jeweils bezogen auf Feststoff, auf.

Beispiel 18 (Vergleichsbeispiel)

51,5 Teile Isophorondiisocyanat und 6,2 Teile 2,2-Bis(hydroxymethyl)-propionsäure werden in 35,0 Teilen Diethylenglykoldimethylether vorgelegt. Bei 50 °C werden 5,0 Teile Trimethylolpropan und 2,3 Teile Ethylenglykol über vier Stunden gemeinsam zugetropft. Man läßt 12 Stunden bei 100 °C nachrühren. Das klare Produkt weist einen Gehalt an Isocyanat von 7,5 % und an monomerem Diisocyanat von 4,4 % auf. Die Viskosität beträgt 76 000 mPa.s (23 °C). Nach einer Lagerung über acht Wochen bei Raumtemperatur liegt der Gehalt an Isocyanat bei 7,0 % und die Viskosität bei 148 000 mPa.s (23 °C).

10 Beispiele zur Dispergierung der Polyisocyanatocarbonsäuren

Beispiel 19

21,5 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen Produktes werden fein gemahlen und so in ein Gemisch aus 75 Teilen Wasser und 3,5 Teilen Dimethylethanolamin langsam eingerührt. Nach ca. zwanzigminütigem kräftigen Rühren entsteht eine homogene, dünnflüssige und blaustichige Dispersion. Die Eignung der in Wasser dispergierten Isocyanatocarbonsäuren als Vernetzer für H-aktive Bindemittelkomponenten bleibt während eines Zeitraums von ca. 6 Stunden praktisch unverändert.

20 Beispiel 20

Ein Gemisch aus 60,1 Teilen Wasser und 2,0 Teilen Dimethylethanolamin wird unter kräftigem Rühren zu 37,9 Teilen des Produktes aus Beispiel 2 gegeben. Nach ca. fünfminütigem weiteren Rühren entsteht eine homogene weiße Dispersion. Die Eignung der in Wasser dispergierten Isocyanatocarbonsäuren als Vernetzer für H-aktive Bindemittelkomponenten bleibt während eines Zeitraums von ca. 6 Stunden praktisch unverändert.

Beispiel 21

Ein Gemisch aus 47,4 Teilen Wasser und 2,3 Teilen Dimethylethanolamin wird unter kräftigem Rühren zu 50,3 Teilen der Polyisocyanatocarbonsäure aus Beispiel 3 gegeben. Hierbei entsteht eine feinteilige, dünne Dispersion, die schwach bläulich schimmert. Diese Dispersion ist über ca. acht Stunden stabil, d.h. erst nach dieser Zeit setzt eine merkliche Reaktion zwischen den Isocyanatgruppen und dem Wasser ein, die von einer Gasentwicklung begleitet wird.

Beispiel 22

48,3 Teile der in Beispiel 8 beschriebenen Polyisocyanatocarbonsäurelösung werden unter starkem Rühren in ein Gemisch aus 50,5 Teilen Wasser und 1,2 Teilen Dimethylethanolamin eingebracht. Es entsteht eine feinteilige Dispersion niedriger Viskosität, die leicht bläulich schimmert. Die Eignung der in Wasser dispergierten Isocyanatocarbonsäuren als Vernetzer für H-aktive Bindemittelkomponenten bleibt während eines Zeitraums von ca. 4 Stunden praktisch unverändert.

Beispiel 23

In 41,5 Teile des Produktes aus Beispiel 10 wird eine Mischung aus 57,6 Teilen Wasser und 0,9 Teilen Dimethylethanolamin eingerührt. Es entsteht zunächst eine relativ hochviskose Dispersion, die jedoch nach vollständiger Homogenisierung in eine dünnflüssige Dispersion mit ca. vier Stunden Topfzeit übergeht.

50 Beispiel 24

Eine Mischung aus 57,9 Teilen Wasser und 1,7 Teilen Dimethylethanolamin wird unter starkem Rühren in 40,4 Teile der Polyisocyanatocarbonsäurelösung aus Beispiel 12 eingetragen. Es entsteht eine feinteilige blaustichige Dispersion mit einer Verarbeitungszeit von ca. drei Stunden.

Beispiel 25

40,4 Teile des Produktes aus Beispiel 13 werden vorgelegt. Hierzu gibt man unter kräftigem Rühren ein Gemisch aus 57,9 Teilen Wasser und 1,7 Teilen Dimethylethanolamin. Nach der Homogenisierung liegt eine feinteilige Dispersion vor, die über ca. sechs Stunden nahezu unverändert vorliegt.

Beispiel 26

Ein Gemisch aus 54,7 Teilen Wasser und 1,5 Teilen Dimethylethanolamin wird unter kräftigem Rühren in 43,8 Teile des in Beispiel 13 beschriebenen Produkts eingerührt. Nach Homogenisierung entsteht eine niedrigviskose, feinteilige und schwach blaustichige Dispersion, die über mehrere Stunden nahezu unverändert stabil bleibt.

Beispiel 27

Zu 41,5 Teilen der Polyisocyanatocarbonsäure aus Beispiel 14 wird eine Mischung aus 57,4 Teilen Wasser und 1,0 Teilen Dimethylethanolamin eingerührt. Nach kurzzeitigem Weiterrühren entsteht eine homogene, feinteilige weißliche Dispersion. Diese Dispersion kann auch noch nach mehreren Stunden weiterverwendet werden.

Beispiel 28 (Vergleichsdispersion)

Beim Versuch, das Produkt aus Beispiel 16 analog Beispiel 19 zu dispergieren, kam es unter Gasentwicklung zur Bildung von Agglomeraten.

Verwendung

Zur Demonstration der erfindungsgemäßen Verwendung der erfindungsgemäßen Isocyanatocarbonsäuren wurden diese zur Vernetzung verschiedener hydroxylgruppenhaltiger wäßriger Polymerdispersionen herangezogen.

Die Vereinigung der Vernetzer mit den Polymerdispersionen erfolgte folgendermaßen: Die wäßrigen Polymerdispersionen wurden vorgelegt und mit 1 Gew.-% eines handelsüblichen Benetzungsmittels (Fluortensid FC 170 der Fa. 3M, Düsseldorf-Neuß, 10 %ige Lösung in Wasser) versetzt. Hierzu wurde das zur Neutralisation der Vernetzer benötigte Amin sowie weiteres Wasser gegeben und die gewünschte Menge der erfindungsgemäßen Isocyanatocarbonsäuren eingerührt. Die entstehenden zweikomponentigen wäßrigen Lackdispersionen weisen eine Verarbeitungszeit von ca. 4 bis 8 Stunden auf.

Die in Tabelle 1 beschriebenen Lackdispersionen wurden mit Spritzpistolen auf Glasplatten appliziert. Die Trocknung erfolgt über 20 Minuten bei 140 °C.

Die Bestimmung der Lösungsmittelbeständigkeit erfolgte durch eine 10- bzw. 1-minütige Einwirkung eines Lösungsmittelgetränkten Wattebausches auf die Lackoberfläche (0 = Film unverändert, 5 = Film zerstört).

Tabelle 1

Beispiel	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
OH-Dispersion Vernetzer	I 13	II 13	III 13	IV 13	II 8	IV 8	I 14	II 14	V 14	IV 14	VI 14	I 14	II 14	IV 14
NCO/OH-Verhältnis	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,7	1,7	1,7
Festkörpergehalt [%]	25	35	37	33	35	31	30	33	33	33	33	35	42	35
Lösungsmittelgeh. [%]	12	21	4	5	10	3	13	11	5	7	5	11	15	9
Xylol 10'	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	0	0	0
Xylol/BuAc 1'*)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MPA/Aceton 1'*)	0	0	0	0	1	0	1	0	1	0	1	1	0	0
Erichsen-Tiefung [mm]	10,0	3,5	4,0	0,5	10,5	2,5	10,5	10,5	8,0	2,5	6,0	10,0	8,0	1,5
DIN 53 156														
Pendelhärte [sec.]	232	220	213	188	176	183	187	212	181	192	185	187	190	192
DIN 53 157														

*)Gewichtsverhältnis: 1:1

Um die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Isocyanatocarbonsäure zur Vernetzung wäßriger Polymerdispersionen zu unterstreichen, wurden zum Vergleich die verwendeten Polymerdispersionen auf Glasplatten appliziert, 20 min bei 140°C eingebrannt (s. Tabelle 2) und denselben Test unterzogen. Aufgrund der schlechten Eigenschaften wurde jedoch auf die Messung der Erichsen-Tiefung verzichtet.

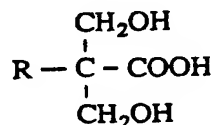
Tabelle 2

(Vergleichsbeispiele)						
5 Beispiele	43	44	45	46	47	48
OH-Dispersion	I	II	III	IV	V	VI
Xylol 10'	5	5	5	5	5	5
Xylol/BuAc 1''	5	5	5	5	5	5
MPA/Aceton 1'''	5	5	5	5	5	5
10 Pendelhärte [sec] DIN 53 157	klebriger Film	klebriger Film	18	41	klebriger Film	76

*Gew.-Verhältnis: 1:1

15 Patentansprüche

1. Isocyanatocarbonsäuren, gekennzeichnet durch
 - a) einen Gehalt an, an (cyclo)aliphatische tertiäre Kohlenstoffatome gebundenen, Isocyanatgruppen von 1 bis 30 Gew.-% und
 - b) einen Gehalt an, gegebenenfalls zumindest teilweise in der Salzform vorliegenden, Carboxylgruppen von 0,5 bis 500 Milliäquivalenten pro 100 g.
2. Verfahren zur Herstellung von Isocyanatocarbonsäuren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - A) Diisocyanate des Molekulargewichtsbereichs 168 bis 300 mit einer an ein primäres aliphatisches Kohlenstoffatom gebundenen Isocyanatgruppe und einer an ein tertiäres (cyclo)aliphatisches Kohlenstoffatom gebundenen Isocyanatgruppe, sowie gegebenenfalls
 - B) bis zu 25 NCO-Äquivalentprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A) und B), an anderen Diisocyanaten des Molekulargewichtsbereichs 168 bis 300, mit (cyclo)aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen
 mit
 - C) 2,2-Bis(hydroxymethyl)alkansäuren der Formel



in welcher

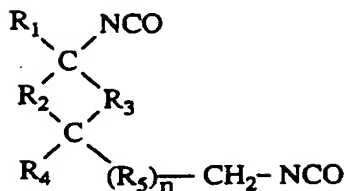
R für Wasserstoff, einen Hydroxymethylrest oder einen Alkylrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen steht,

sowie gegebenenfalls

D) sonstigen organischen Polyhydroxylverbindungen

unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von 1,6:1 bis 2:1, gegebenenfalls unter vorhergehender oder anschließender zumindest teilweiser Neutralisation der Carboxylgruppen der Komponente C) mit einer Base, zur Reaktion bringt, wobei im übrigen Art und Mengenverhältnisse der Ausgangskomponenten so gewählt werden, daß die resultierenden Isocyanatocarbonsäuren den in Anspruch 1 genannten Angaben entsprechen.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Diisocyanate A) solche der Formel



verwendet, wobei

- R_1 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 R_2 und R_3 für gleiche oder verschiedene zweiwertige, gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 R_4 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 R_5 für einen zweiwertigen, gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
 n für 0 oder 1 stehen.

4. Verfahren gemäß Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente A) ein Diisocyanat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethylcyclohexan, 1-Isocyanato-1-methyl-4(4-isocyanatobut-2-yl)-cyclohexan und 1-Isocyanato-1,2,2-trimethyl-3-(2-isocyanatoethyl)-cyclopentan, verwendet.
5. Verfahren gemäß Anspruch 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente C) 2,2-Bis-(hydroxymethyl)propionsäure verwendet.
6. Verwendung der Isocyanatocarbonsäuren gemäß Anspruch 1 in zumindest teilweise neutralisierter Form als Vernetzer für wäßrige Beschichtungsmittel auf Basis von in Wasser gelöst und/oder dispergiert vorliegenden Kunststoffen oder Kunststoffvorläufern.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 548 669 A3**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **92120943.3**

Int. Cl.⁵: **C07C 271/08, C08G 18/80**

Anmeldetag: **09.12.92**

Priorität: **20.12.91 DE 4142275**

Anmelder: **BAYER AG**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.06.93 Patentblatt 93/26

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

Erfinder: **Zwiener, Christian, Dr.**
Hittorfstrasse 9
W-5000 Köln 60(DE)
Erfinder: **Rettig, Rainer, Dr., Shukuyawa**
Sunny Gard, App 303
Zur Linde 27
W-5067 Kürten-Engeldorf(DE)

Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **11.08.93 Patentblatt 93/32**

Erfinder: **Nachtkamp, Klaus, Dr.**
Slicherstrasse 13
W-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Pedain, Josef, Dr.**
Haferkamp 6
W-5000 Köln 80(DE)
Erfinder: **Arlt, Dieter, Professor Dr.**
Rybnikerstrasse 2
W-5000 Köln 80(DE)

Isocyanatocarbonsäuren, ein Verfahren zu Ihrer Herstellung und Ihrer Verwendung.

Isocyanatocarbonsäuren mit einem Gehalt an, an (cyclo)aliphatische tertiäre Kohlenstoffatome gebundenen, Isocyanatgruppen von 1 bis 30 Gew.-% und einem Gehalt an, gegebenenfalls zumindest teilweise in der Salzform vorliegenden, Carboxylgruppen von 0,5 bis 500 Milliäquivalenten pro 100 g, ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch Umsetzung von A) Diisocyanaten mit einer an ein primäres aliphatisches Kohlenstoffatom gebundenen Isocyanatgruppe und einer an ein tertiäres (cyclo)aliphatisches Kohlenstoffatom gebundenen Isocyanatgruppe, sowie gegebenenfalls B) bis zu 25 NCO-Äquivalentprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A) und B), an anderen Diisocyanaten des Molekulargewichtsbereichs 168 bis 300 mit C) 2,2-Bis-(hydroxymethyl)alkansäuren und gegebenenfalls D) sonstigen organischen Polyhydroxylverbindungen unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von 1,6:1 bis 2:1 und die Verwendung der Isocyanatocarbonsäuren in zumindest teilweise neu-

tralisierter Form als Vernetzer für wässrige Beschichtungsmittel auf Basis von in Wasser gelöst und/oder dispergiert vorliegenden Kunststoffen und Kunststoffvorläufern.

EP 0 548 669 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 12 0943-3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
D,Y	EP-A-0 443 138 (BAYER AG) * Beispiele * * Ansprüche * ---	1-6	C07C271/08 C08G18/80
D,Y	EP-A-0 153 561 (BAYER AG) * Beispiele * * Seite 9, Zeile 17 - Zeile 31 * ---	1-6	
D,Y	DE-A-3 608 354 (BAYER AG) * Spalte 4, Zeile 22 - Zeile 47 * ---	1-6	
D,Y	DE-A-3 620 821 (BAYER AG) * Spalte 4, Zeile 63 - Spalte 5, Zeile 5 * ---	1-6	
A	FR-A-969 550 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD) * Seite 1 Formel (2) * * Beispiel 15 * ---	1	
A	EP-A-0 365 098 (AKZO N.V.) -----	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
			C07C C08G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08 JUNI 1993	Prüfer PAUWELS G.R.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1501 (01.82) (P0007)

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)